

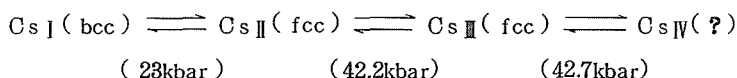
高圧下におけるCs金属の電子的相転移

著者	上村 孝
号	231
発行年	1971
URL	http://hdl.handle.net/10097/23517

論文内容要旨

§ I 序 論

P. W. Bridgman, H. T. Hall, A. Jayaraman 等は、室温において、高圧下のセシウム金属の体積変化、電気抵抗の変化、X線回折及び示差熱分析の測定を行ない、下に示すいくつかの相をみいだした。



(転移圧力はHall等の結果である) これらの相転移のうち、稠密構造である面心立方格子相内で、約10%もの大きな体積変化を伴う $\text{Cs II} \rightleftharpoons \text{Cs III}$ 転移は注目される。この相転移について、E. Fermi は、殻外電子である6s電子が、外部圧力で圧縮され、体積の減少に伴ってエネルギーの低くなった5d levelに入っていくために、このような大きな収縮を伴う相転移が起るのではないかという考えを提案した。R. Sternheimerはこの考えに従って、Wigner-Seitz法でs, d-バンドの底のエネルギーをそれぞれ計算し、有効質量近似による状態密度を用いて、バンドエネルギーの体積変化を求め、この相転移について議論した。体積の関数としてのバンドエネルギーに、価電子間のクーロンエネルギーを補正した値が直線的に変化する部分が存在することを示し、その部分で相転移が起ると考えた。しかし、その直線部分は、変曲点近傍に対応し、イオン間の交換相互作用エネルギーを加えた結果からは相転移が起ることを示すことはできない。このことは、Sternheimerがバンドエネルギーを求めるときに用いた方法、即ち、d-バンドに対してWigner-Seitz法を用いたこと、及び状態密度を単純に有効質量近似で求めたことが良い方法でなかったためと考えられる。

我々は、面心立方格子相間の、 $\text{Cs II} \rightleftharpoons \text{Cs III}$ 転移の機構を明らかにするためには、精度の良い方法で計算されたバンドエネルギーに基づいてなされなければならないと考え、体積をパラメータとして、エネルギーバンドを計算し(具体的には9ヶの格子定数で行なった)、得られた結晶エネルギーの体積変化から、この相転移について議論する。

§ II 結晶エネルギーの表式

結晶ポテンシャルに対し、Wigner-Seitz近似を行ない、Wigner流の分類に従うと、結晶エネルギーの体積変化する部分は、次に示されるものゝ和である。

- (1) バンドエネルギー。
- (2) イオン間の交換相互作用エネルギー及びファン・デル・ワールス力。
- (3) 価電子間のクーロンエネルギー。

各々、§ III, (III-1)~(III-3)で計算される。

§ III 計算方法及び結果

(III-1) バンドエネルギー

周期ポテンシャルのもとでのエネルギー固有値をAugmented Plane Wave (APW)法で求めた。結晶ポテンシャルは、生にその値を決めることなく、自由原子の分光学的実験データを用い、APW球面上における動径波動関数の対数微分の値を求める量子偏差の方法を用いた。

(a) エネルギー固有値の計算は、面心立方格子の対称性から、Brillouin Zone の1/48 内にある \vec{K} 点について行なえばよい。以下では一辺 $\frac{2\pi}{a} \frac{1}{4}$ とする立方体の隅の点20点(全Brillouin Zone内では256点)で計算を行なった。

(b) APW法では、波動ベクトル \vec{K} とエネルギー固有値 E の関係は、次の式を解くことによって求められる。($r_0 = \frac{1}{2}$ 原子間距離)

$$|M_{ij}| = 0$$

ここで、 $M_{ij} = \Omega_0 (K^2 - E) \delta_{ij} - 4\pi r_0^2 G^{ij}$

$$G^{ij} = (\vec{K}_i \vec{K}_j - E) j_i(k_{ij} r_0) / (k_{ij} - \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) P_2(k_i k_j) \times j_\ell(k_i r_0) j_\ell(k_j r_0) R_\ell^I(r_0) / R_\ell^I(r_0))$$

行列式の要素は、動径波動関数の対数微分を通して、エネルギーを間接に含んでいるので、解析的に解くことはできない。ここでは、 $\Delta E = 0.015 RY$ の間隔で $|M_{ij}|$ の値を求め、符号の逆転する二点間を直線で補間し、収斂する迄くり返すことによってエネルギー固有値を求めた。

(c) ℓ についての和は、 $\ell_{\max} = 8$ とし、またとり入れる逆格子点は \vec{K} を中心とする半径 k_0 の球の内部に含まれる点とした。この計算では、 $k_0^2 = (\frac{2\pi}{a})^2 \times 10.3$ で行ない、このときの逆格子点の数(行列式の次元数)は30~40である。

(d) 状態密度は、(a)で述べた20点での計算値を用い、直線で内挿することにより、Brillouin Zoneの1/48内の512点でエネルギーを計算し、それらの直が $(E_0 + \frac{n-1}{10} \Delta E)$ と $(E_0 + \frac{n+1}{10} \Delta E) + \Delta E$ の間にある状態の和を求めた。 n は1から10までとし、それらの平均から状態密度を求めた。

(e) 体積が常圧における値とひとしい場合、Brillouin Zoneの端の部分を除き、ほぼ球対称であり、従ってフェルミ面の異方性は極めて小さい。しかし、 $V/V_0 \simeq 0.6$ から、その歪は急速に大きくなる。例えば、 Δ 方向では X_1 点のエネルギーが体積の減少と共に下がってくるのに反し、 $\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, 0, 0)$ 点のエネルギーは逆に上昇するので、電子はX点附近に流れ込み、従ってフェルミ面は大きく歪む。又 $V/V_0 \simeq 0.4$ では、 X_3 点のエネルギーがフェルミエネルギーより低くなる。

バンドエネルギーの体積変化は、最初体積の減少と共に、徐々に上昇するが $V/V_0 \simeq 0.7$ から上昇の仕方は急になる。しかし、 $0.4 \lesssim V/V_0 \lesssim 0.5$ で、わずかであるがその変化はゆるやかになり、再び $V/V_0 \lesssim 0.4$ で急速に上昇し、 $V/V_0 \simeq 0.45$ で上に凸の部分をもつ。このような体積変化は次のように説明される。

例えば $P_1 X_1 X_3$ 点におけるエネルギーの体積変化に着目する。 s 一的性質をもつ P_1 点のエネルギーは、最初わずかに低下するが、 $V/V_0 \simeq 0.6$ から急激に上昇しはじめる。一方 d 的性質をもつ X_3 点のエネルギーは単調に低下しつづける。 X_3 点よりエネルギーが低く、 d 一的性質をもつ X_1 点は、 d 一その他に s 一的性質をもち、 X_3 点同様体積の減少と共にエネルギーは低くなるが、 $V/V_0 \simeq 0.35$ から上昇しはじめる。これらX点近傍のレベルに電子が入ってゆくことにより、バンドエネルギーの上に述べた

s 一 的性質による急速な上昇は、一部の体積範囲でゆるやかになる。バンドエネルギーのこのような体積変化が、Cs II \rightleftharpoons Cs III 転移の重要な因子となる。

(III-2) イオン間の交換相互作用及びファン・デル・ワールス力

イオン間の交換相互作用エネルギーは、Born — Mayer 型の表式 $A \exp \left(\frac{2r_0 - r}{\rho} \right)$ を用いる。又イオン殻の偏極に伴う二重極—二重極相互作用による、ファン・デル・ワールス力は $-C/r^6$ で表わされる。定数 A, r_0 , ρ , C は L. M. Huggins 等がアルカリハライドの圧縮率等の研究で求めた値を用いる。 $V/V_0 \simeq 0.5$ より大きい体積範囲では、これらの値の変化は小さいが $V/V_0 \lesssim 0.4$ では急速に大きくなる。

(III-3) 価電子間のクーロンエネルギー

クーロン自己エネルギー及び同一スピンをもつ価電子間の交換エネルギーは、平面波近似を用い、相関エネルギーは Wigner の内挿式を用いる。

§ IV 結晶エネルギーの体積変化及び考察

結晶エネルギーの体積変化は、主にバンドエネルギーとイオン間の交換斥力の和として考えることができる。

バンドエネルギーの体積変化は、s 一 的性質をもつ状態のエネルギーと、d 一 的性質をもつ状態のエネルギーの相対的な値の体積変化によって説明されたが、 $V/V_0 \simeq 0.45$ 附近における上に凸の部分、体積の減少と共に急速に大きくなるイオン間の交換斥力のため、直線的な変化となる。その部分での急速な体積の収縮は、Cs II \rightleftharpoons Cs III 転移に対応する。その体積は、 $V/V_0 = 0.4 \sim 0.45$ で、H. T. Hall 等の実験結果とはよく一致する。しかし計算結果からの圧縮率及び収縮の起る圧力は、実験値に比べて約 2 倍大きい。我々は、結晶ポテンシャルに対して A P W 球面近傍でクーロンポテンシャルを仮定したが、イオン殻内電子の "しめだし" を考えると、Outer shielding のために、価電子の感ずるポテンシャルは大きくなり、その効果はバンドエネルギーを下げる傾向に働いて、従って圧縮率、転移圧力を共に小さくする効果がある。

§ V 総 括

高圧下のセシウム金属の、約 42 kbar での面心立方格子相間の Cs II \rightleftharpoons Cs III 転移について議論するために、体積の関数として結晶エネルギーを求めた。その曲線に直線的な変化を示す部分が存在し、そこでの急速な体積の収縮が Cs II \rightleftharpoons Cs III 転移に対応することが示された。その重要な因子が、価電子が s 一 的性質から d 一 的性質へ変ることによるので、この転移が電子的相転移と言われるゆえである。しかしながら、理論と実験の定量的な比較のためには § III で述べた状態密度を求めるときの精度の検討、結晶エネルギーが直線的に変化する近傍で、より小さな体積間隔での計算を行なうことの必要性、及びイオン間の相互作用についてのより詳細な検討が必要である。又価電子間の相互作用に対し、平面波近似を行なったが、現実的な波動関数を用いてのこれらの取扱いも、結晶ポテンシャルの決定の方法と共に残された問題であると考えらる。

論文審査結果の要旨

セシウム金属に高圧をかけてゆくと、23 K bar のところで Cs I 相から Cs II 相へ、41.5 K bar で Cs II 相から Cs III 相へ、さらに 42 K bar で Cs III 相から Cs IV 相へと相転移を示す。これらの相転移のうちで Cs II \leftrightarrow Cs III 相転移は面心立方格子間の体積収縮を伴う相転移である。この相転移の原因として Femri は伝導電子が 6 s 準位から体積の減少と共にエネルギーの低下した 5 d 準位に移ってゆくためであるとする考えを提案した。Sternheimer はこの考えに従ってセシウム金属の s, d-バンドの底のエネルギーと有効質量とをセル法で求めることによって、バンドエネルギーの体積変化を計算し、Cs II \leftrightarrow Cs III 転移を議論している。

然しながら、彼の計算では d-バンドに対して特に近似が悪いこと、また複雑なバンド構造の状態密度をバンドの底の有効質量のみを用いて近似している等の大きな欠点があるため、その結論は極めてあいまいになっている。

そこで著者はこの問題をより厳密に議論するために、まづ体積をパラメータとした面心立方格子の Cs 金属のバンド構造の詳しい計算を APW 法を用いて行った。次にその結果から状態密度を求めることによってバンドエネルギーの体積依存性を計算し、さらに伝導電子間の交換エネルギー、相関エネルギー、イオン核間の相互作用エネルギー等を考慮して結晶エネルギーの体積依存性を求めた。このようにして求められた結晶エネルギーを基にして著者は実測された体積のあたりで面心立方格子内での体積変化を伴う相転移の存在を示すことに成功した。但し相転移の起る点の圧力は実測値より 2 倍程度高い。この点は計算精度について若干問題を将来に残している。

以上要するに本論文の内容は金属の固体電子論の分野に有益なる知見を与えたものである。

よって上村孝提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。